

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-120948

(43)公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 9 D 7/12
201/00

識別記号

F I
C 0 9 D 7/12
201/00

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-267084

(22)出願日 平成9年(1997) 9月30日

(31)優先権主張番号 7 2 3 0 7 4

(32)優先日 1996年9月30日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(31)優先権主張番号 7 2 3 4 3 6

(32)優先日 1996年9月30日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 592249636

ビーエーエスエフ、コーポレーション
B A S F C O R P .

アメリカ合衆国ニュージャージー州、マウ
ント、オリーブ、コンティネンタル、ドラ
イブ、ノース、3000

(72)発明者 プルース、アーマン

アメリカ合衆国ミシガン州、クリントン、
タウンシップ、サフォーク、36444

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面反応性微粒子を含む耐引っ掻き性クリアコートおよびその製造法

(57)【要約】

【課題】 良好な耐引っ掻き性を示す塗料組成物および塗料組成物の耐引っ掻き性を改良する方法の提供。

【解決手段】 (A) 架橋し得る樹脂、および必要に応じて該架橋し得る樹脂のための架橋剤を含有する被膜形成バインダー系、(B) 被膜形成バインダー系の架橋性部分と反応し得る、塗料組成物に配合する前の粒子径が約1～1000ナノメートルである無色の炭化物または無機微粒子、および(C) 架橋し得る樹脂のための溶剤系、必要に応じて使用する架橋剤および微粒子のための溶剤系を含んでなり、架橋し得る樹脂、必要に応じて使用する架橋剤、および無機微粒子の重量の合計に対して、架橋し得る樹脂が約10～約80重量%の量で存在し、無機微粒子が約0.1～60重量%の量で存在する塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(A)～(C)を含んでなることを特徴とする、自動車用クリアコート塗料組成物。

(A) 架橋し得る樹脂、および必要に応じて前記架橋し得る樹脂のための架橋剤を含有する被膜形成バインダー系、

(B) 実質的に無色の炭化物または無機微粒子(ここで、前記微粒子の粒子径は、塗料組成物に配合する前は、約1～1000ナノメートルであり、前記微粒子は、a) 被膜形成バインダー系の架橋性部分と反応し得る微粒子、b) 塗料組成物に配合する前にカップリング剤と反応している微粒子(ここで、前記カップリング剤は、多価結合基である骨格部分を含んでなり、前記骨格上に無機粒子と反応し得る第一官能基および前記被膜形成バインダー系の架橋性部分と反応し得る第二の官能基を有する)、およびc) それらの混合物、から選択される)、

(C) 架橋し得る樹脂のための溶剤系、および必要に応じて架橋剤ここで、架橋し得る樹脂、必要に応じて使用する架橋剤、および無機微粒子の重量の合計に対して、架橋し得る樹脂は約10～約80重量%の量で存在し、無機微粒子は0.1～60.0重量%の量で存在する。

【請求項2】微粒子が、シリカ、ヒュームドシリカ、およびコロイド状シリカからなる群から選択される、請求項1に記載の塗料組成物。

【請求項3】微粒子の粒子径が2.0～200ナノメートルである、請求項1または2に記載の塗料組成物。

【請求項4】微粒子が凝集物中に5～50ナノメートルの直径で存在し、架橋し得る樹脂、必要に応じて使用する架橋剤、および無機微粒子の重量の合計に対して、5～40重量%の量で存在する、請求項1～3のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【請求項5】無機粒子が、カップリング剤と反応している無機粒子を含んでなり、前記カップリング剤が、多価結合基である骨格部分を含んでなり、前記骨格上に無機粒子と反応し得る第一官能基および架橋剤と反応し得る第二の官能基を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【請求項6】カップリング剤が、シリコンおよびリンラジカル、炭素鎖長1～12のアルキル基、アクリル、ポリエステル、ポリエーテル、ウレタン、尿素、ポリアミド、エポキシ、およびアルキッドのオリゴマーおよび重合体およびそれらの混合物からなる群から選択された重合体およびオリゴマーからなる群から選択された多価の骨格、

前記骨格上の、無機粒子と反応し得る、ヒドロキシ、フェノキシ、ヒドロキシエーテル、シランおよびアミノプラスト官能基からなる群から選択された第一官能基、および前記骨格上の、前記架橋剤と反応し得る、カルバメート、ヒドロキシ、イソシアネート、カルボキシル、エ

ボキシ、アミン、尿素、アミド、シランおよびアミノプラスト官能基からなる群から選択された、ブロッキングされていても、いなくてもよい第二の官能基を含んでなる、請求項5に記載の塗料組成物。

【請求項7】前記架橋剤と反応し得る官能基が、カルバメート官能基を含んでなる、請求項5に記載の塗料組成物。

【請求項8】無機粒子が、粒子の表面上にSiOH反応性官能基を含んでなる、請求項1～7のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【請求項9】架橋剤がアミノプラストまたはシラン官能基を含んでなる、請求項7に記載の塗料組成物。

【請求項10】アミノプラスト架橋剤を含んでなる、請求項6に記載の塗料組成物。

【請求項11】下記I)～IV)を含んでなることを特徴とする、自動車用クリアコート塗料組成物の耐引っ掻き性を改良する方法。

I) 基材に着色塗料組成物を塗布する工程、

II) I)で塗布された塗料組成物の被膜を形成させる工程、

III) II)から形成された被膜に、請求項1～10のいずれか1項に記載のクリアコート塗料組成物を塗布する工程、および

IV) ベースコートおよびクリアコートを個別に、または一緒に焼き付け、基材上に硬化被膜を形成させる工程。

【請求項12】架橋し得る樹脂、必要に応じて使用する架橋剤、および微粒子の重量の合計に対して、微粒子が5.0～40重量%の量で存在する、請求項11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】発明の分野

本発明は、良好な耐引っ掻き性を示す塗料組成物および塗料組成物の耐引っ掻き性を改良する方法に関するものである。

【0002】発明の背景

自動車用最外層塗料を含んでなるクリアコート塗料組成物は、様々な要素により引き起こされる損傷にさらされる。これらの要素には、環境降下物、日光から放射される紫外線に対する露出、高温における高い相対的湿度への露出、および小さく、硬い物体により引き起こされ、傷や剥がれを生じさせる損傷が含まれる。

【0003】被膜が硬い程、環境腐食に対して高い耐性を示すクリアコートが得られるが、その被膜は耐引っ掻き性が悪くなる。軟らかい被膜は耐引っ掻き性がより高い塗膜を与えるが、耐腐食性が劣る。

【0004】したがって、様々な形態の損傷耐性に関する特性の最適な組合せを有する塗料を製造することが最も望ましい。商業的な成果を上げるには、塗料はできるだけ多くの特性を備えているべきである。特定の塗料のすべての特性の総計が、その塗料の、自動車用塗料の現

実の世界における価値を決定する。

【0005】そこで、本発明の目的は、他の分野における塗料の耐性を犠牲にせずに、良好な耐引掻き性を発揮するクリアコート組成物を提供することである。

【0006】発明の概要

本発明は、良好な耐引掻き性を示すクリアコート組成物およびクリアコート塗料組成物の耐引掻き性を改良する方法に関するものである。塗料の耐引掻き性は、反応性の無機微粒子を塗料組成物に添加することにより改良される。本発明のクリアコート組成物は、下記の(A)～(C)を含んでなる。

(A) 架橋し得る樹脂、および必要に応じて該架橋し得る樹脂のための架橋剤を含む被膜形成バインダー系、

(B) 架橋し得る樹脂と反応し得る官能基を含んでなり、塗料組成物に配合する前の粒子径が約1～1000ナノメートルである、無色の無機微粒子、および(C) 架橋し得る樹脂のための溶剤系、および必要に応じて架橋剤。ここで、架橋し得る樹脂、必要に応じて使用する架橋剤、および無機微粒子の重量の合計に対して、架橋し得る樹脂は10～80重量%の量で存在し、無機微粒子は約0.1～60重量%、好ましくは5.0～40重量%の量で存在する。

【0007】好ましい実施態様の詳細な説明

本発明の塗料組成物は、主要な架橋し得る樹脂を含むバインダー系を含んでなる。架橋し得る樹脂は、水性の、または実質的に溶剤系のクリアコート塗料組成物に適当なすべての架橋し得る樹脂でよい。ここで使用する用語「架橋し得る樹脂」は、加熱により架橋し得る樹脂のみならず、加熱せずに架橋し得る樹脂も含む。その様な架橋し得る樹脂の例としては、熱硬化性アクリル樹脂、アミノプラスト、ウレタン、カルバメート、カーボネート、ポリエステル、エポキシ、シリコンおよびポリアミドがある。これらの樹脂は、必要に応じて、1つを超えるクラスの特徴を有する官能基、例えばポリエステルアミド、ウレタンアクリレート、カルバメートアクリレート、およびその他、を含むこともできる。

【0008】アクリル樹脂とは、一般的に公知の、アクリル酸およびメタクリル酸およびそれらのエステル誘導体、アクリルアミドおよびメタクリルアミド、およびアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルの付加重合体および共重合体を意味する。アクリル酸およびメタクリル酸のエステル誘導体の例には、アクリル酸アルキルおよびメタクリル酸アルキル、例えばアクリル酸およびメタクリル酸のエチル、メチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、エチルヘキシルおよびラウリルエステル、ならびにアルキル基中の炭素が約20までの類似のエステルがある。また、ヒドロキシアルキルエステルも容易に使用できる。その様なヒドロキシアルキルエステルの例としては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエ

チル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、およびその様な、アルキル基中の炭素数が約5までのエステルの混合物がある。必要に応じて、アクリル樹脂の製造には様々な他のエチレン性不飽和モノマーを使用することができ、その様なモノマーの例としては、必要に応じてハロゲン置換基を含むビニル芳香族炭化水素、例えばスチレン、アルファ-メチルスチレン、ビニルトルエンおよびアルファ-クロロスチレン、必要に応じてハロゲン置換基を含む非芳香族系のモノオレフィンおよびジオレフィン系炭化水素、例えばイソブチレン、2,3-ジメチル-1-ヘキセン、1,3-ブタジエン、クロロエチレン、クロロブタジエン、およびその他、ならびに有機および無機酸のエステル、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸イソプロペニル、塩化ビニル、塩化アリル、アルファ-クロロ酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル、およびその他がある。

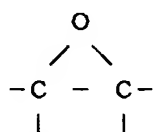
【0009】上記の重合性モノマーは、 $\text{CH}_2=\text{C}<$ 含有モノマーの代表として挙げたものであるが、実質的にすべての共重合性モノマーを使用することができる。

【0010】アミノプラスト樹脂は、一般的に公知の、アルデヒドと、アミノ基またはアミド基を含む物質との縮合生成物を意味し、その例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒドおよびそれらの混合物と、尿素、メラミンまたはベンゾグアナミンとの反応生成物が含まれる。好ましいアミノプラスト樹脂には、アルコールおよびホルムアルデヒドと、尿素、メラミンまたはベンゾグアナミンとの反応により得られるエーテル化(すなわちアルキル化)生成物が含まれる。これらのエーテル化生成物の製造に適当なアルコールの例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノール、ト-ブタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、3-クロロプロパノール、およびエトキシエタノールがある。

【0011】ウレタン樹脂とは、一般的に公知の、有機ポリイソシアネートおよび例えばヒドロキシルに見られる様な活性水素原子、およびアミノ部分を含有する有機化合物から製造される熱硬化性樹脂を意味する。一液形塗料組成物に一般的に使用されるウレタン樹脂の例としては、イソシアネート変性アルキッド樹脂がある。二液形塗料組成物として一般的に使用されるウレタン樹脂を基材とする系の例としては、有機ポリイソシアネートまたはイソシアネート末端を有するプレポリマーと、水酸基またはアミノ基における様な活性水素を含有する物質ならびに触媒(例えばジラウリン酸ジブチルスズの様な有機スズ塩)との組合せがある。第二液中の活性水素含有物質は、その様な二液形ウレタン樹脂系用として公知のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、またはアクリルポリオールである。

【0012】ポリエステル樹脂は一般的に公知であり、多価アルコールおよびポリカルボン酸を使用する従来の技術により製造される。適当な多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 2-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサジオールおよび2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートがある。適当なポリカルボン酸の例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、マロン酸、ピメリン酸、2, 2-ジメチルコハク酸、3, 3-ジメチルグルタル酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、フマル酸、およびイタコン酸がある。上記の酸の無水物が存在する場合、それらの酸無水物も使用でき、用語「ポリカルボン酸」に包含される。酸と同様に反応してポリエステルを形成する物質も有用である。その様な物質には、ラクトン、例えばカプロラクトン、プロピルラクトン、およびメチルカプロラクトン、およびヒドロキシ酸、例えばヒドロキシカプロン酸およびジメチロールプロピオン酸、がある。トリオールまたはそれより高級の多価アルコールを使用する場合、モノカルボン酸、例えば酢酸および安息香酸、をポリエステル樹脂の製造に使用することができる。さらに、ポリエステルは、脂肪酸または脂肪酸のグリセリド油で変性させたポリエステル(すなわち従来のアルキッド樹脂)を包含するものとする。アルキッド樹脂は一般的に、多価アルコール、ポリカルボン酸、および乾性油、半乾性油、および不乾性油から誘導される脂肪酸を、様々な比率で、触媒、例えば硫酸またはスルホン酸、の存在下で反応させ、エステル化することにより製造される。適当な脂肪酸の例としては飽和および不飽和酸、例えばステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、パルミチン酸、リノール酸、リノレン酸、リカン酸およびエレオステアリン酸、がある。

【0013】エポキシ樹脂は一般的に公知であり、1個を超える下式の1, 2-エポキシ基を含む化合物または化合物の混合物(すなわちポリエポキシド)を意味する。



ポリエポキシドは飽和でも不飽和でも、脂肪族、環状脂肪族、芳香族または複素環式でもよい。適当なポリエポキシドの例としては、一般的に公知のポリフェノールの

ポリグリシジルエーテル、および/または懸垂および/または末端の1, 2-エポキシ基を含むアクリル樹脂であるポリエポキシドがある。ポリフェノールのポリグリシジルエーテルは、例えばアルカリの存在下でポリフェノールをエピクロヒドリンまたはエピハロヒドリンでエーテル化することにより製造できる。適当なポリフェノールの例には、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-7-ブチルフェニル)プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、およびそれらの水素化誘導体がある。様々な分子量を有するポリフェノールのポリグリシジルエーテルは、例えばエピクロヒドリンのポリフェノールに対するモル比を変えることにより製造することができる。

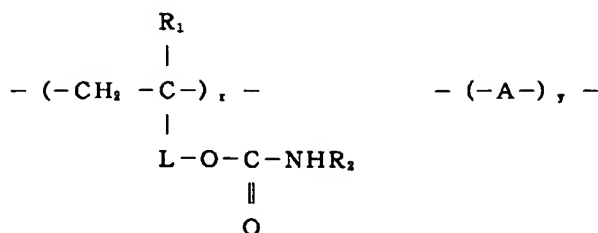
【0014】エポキシ樹脂は、単核多価フェノールのポリグリシジルエーテル、例えばレゾルシノール、ピロガロール、ヒドロキノン、およびピロカテコールのポリグリシジルエーテルも含む。

【0015】エポキシ樹脂は、多価アルコールのポリグリシジルエーテル、例えばエピクロヒドリンまたはジクロロヒドリンと、2~4個の水酸基を含む脂肪族または環状脂肪族化合物、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールおよび2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、との反応生成物、を包含する。

【0016】エポキシ樹脂はさらに、ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル、例えば一般的に公知のアジピン酸、フタル酸、およびその他のポリグリシジルエステル、を包含する。

【0017】エポキシ基を含む付加重合した樹脂も使用できる。これらのポリエポキシドは、エポキシ官能性モノマー、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルおよびアリルグリシジルエーテル、を、必要に応じてエチレン性不飽和モノマー、例えばスチレン、アルファ-メチルスチレン、アルファ-エチルスチレン、ビニルトルエン、7-ブチルスチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、およびメタクリル酸イソボルニル、と組み合わせて付加重合させることにより製造することができる。

【0018】カルバメート重合体は、不規則に反復する下記の式の単位により表すことができる。



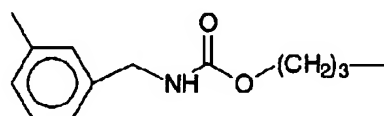
【0019】上記の式中、 R_1 はHまたは CH_3 を表し、 R_2 はH、アルキル（好ましくは炭素数1～6のアルキル）、またはシクロアルキル（好ましくは環炭素数6までのシクロアルキル）を表す。アルキルおよびシクロアルキルの用語は、置換されたアルキルおよびシクロアルキル、例えばハロゲン置換されたアルキルまたはシクロアルキル、を含むものとする。しかし、硬化物の特性に悪影響を及ぼす置換基は避ける必要がある。例えば、エーテル結合は加水分解を受け易いと考えられ、架橋マトリックス中にエーテル結合を形成する様な位置では避けるべきである。xおよびyの値は重量%を表し、xは10～90%、好ましくは40～60%、であり、yは90～10%、好ましくは60～40%、である。

【0020】式中、Aは、1個またはそれより多いエチレン性不飽和モノマーから誘導される反復単位を表す。アクリルモノマーと共重合させるためのその様なモノマーは、この分野では公知である。その様なモノマーには、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ブチル、メタ

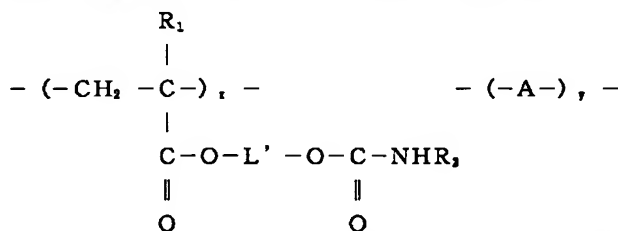
クリル酸イソデシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、およびその他、およびビニルモノマー、例えば不飽和m-テトラメチルキシレンイソシアネート（American Cyanamid からTMI[®]として市販）、スチレン、ビニルトルエン、およびその他、がある。

【0021】Lは、2価の結合基、好ましくは炭素数1～8の脂肪族、環状脂肪族、または炭素数6～10の芳香族の結合基を表す。Lの例としては、

【化1】



$-(CH_2)-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、および他がある。好ましい実施態様では、 $-L-$ は $-COO-L'-$ （式中、 L' は2価の結合基である）で表される。したがって、本発明の好ましい実施態様では、重合体成分（a）は、不規則に反復する下式の単位により表される。



【0022】この式中、 R_1 、 R_2 、A、xおよびyは上記の通りである。 L' は2価の脂肪族結合基、好ましくは炭素数1～8の基、例えば $-(CH_2)-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、およびその他、あるいは2価の環状脂肪族結合基、好ましくは炭素数8までの基、例えばシクロヘキシル、および他である。しかし、重合体の製造に使用する技術に応じて、他の2価の結合基も使用できる。例えば、カルバミン酸ヒドロキシアルキルがイソシアネート官能性アクリル重合体上に付加している場合、結合基 L' はイソシアネート基の残基として $-NHCOO-$ ウレタン結合を含むことがある。

【0023】必要に応じて、本発明の組成物には、特に架橋し得る樹脂が活性水素またはアミノ官能基を含む熱硬化性樹脂を含んでなる場合、一般的に公知の架橋剤を配合することができる。

【0024】当業者には明らかな様に、架橋剤の選択

は、被膜形成樹脂との相容性、被膜形成樹脂上の官能基の特定の種類、およびその他の様々なファクターにより異なる。架橋剤は、縮合反応または非フリーラジカル付加反応、またはそれらの組合せにより、被膜形成樹脂架橋させるのに使用される。例えば、熱硬化性反応物が湿分の存在下で架橋されるか、または反応物が、架橋反応に入り得る相補的な基を有するモノマーを含む場合、架橋剤は必要に応じて省略することができる。

【0025】架橋剤の代表的な例としては、ブロッキングされた、および/またはブロッキングされていないイソシアネート、ジエポキシド、アミノプラスト、フェノール/ホルムアルデヒド付加物、カルバメート、シロキサン基、環状カーボネート基、および酸無水物基がある。その様な化合物の例には、メラミンホルムアルデヒド樹脂（単量体状および重合体状メラミン樹脂および部分的に、または完全にアルキル化されたメラミン樹

脂)、尿素樹脂(例えば尿素ホルムアルデヒド樹脂の様なメチロール尿素、ブチル化尿素ホルムアルデヒド樹脂の様なアルコキシ尿素)、ポリ酸無水物(例えばポリ無水コハク酸)、およびポリシロキサン(例えばトリメチルシロキサン)がある。アミノプラスト樹脂、例えばメラミンホルムアルデヒド樹脂または尿素ホルムアルデヒド樹脂、が特に好ましい。より好ましい物質は、1個またはそれより多いアミノ窒素がカルバミン酸エステル基で置換されているアミノプラスト樹脂である。アミノプラスト樹脂を架橋剤として使用する場合、特に適した物質は、メチロール基の大部分が1価アルコールとの反応によりエーテル化されているメラミン-ホルムアルデヒド縮合物である。

【0026】本発明の塗料組成物は、塗料組成物中に分散した、実質的に無色で、実質的に無機の微粒子を含有する。これらの無機微粒子は、塗料組成物に配合する前は、平均粒子径が約1.0〜約1000ナノメートル(すなわち約1.0〜約1000ミリミクロン)、好ましくは約2〜約200ナノメートル、最も好ましくは約4〜約50ナノメートル、である。

【0027】本発明の塗料組成物に適当な実質的に無機の微粒子は、塗料組成物に配合する前は、微粒子のゾル、好ましくはオルガノゾル、の形態にある。本発明の組成物に特に効果的な種類の実質的に無機の微粒子は、上記の範囲内の粒子径を有し、上記の様に表面変性させたシリカ粒子の様々なシリカゾルを包含する。

【0028】本発明の組成物に適当な微粒子としては、炭化物および実質的に無機の化合物がある。実質的に無機の微粒子は、例えば実質的に単一の無機酸化物、例えばコロイド状シリカ、ヒュームドシリカ、または非晶形のシリカ、を含んでなるコア、またはある種の無機酸化物の上に別の種類の無機酸化物が堆積したもの、である。しかし、本発明の塗料組成物に適当な無機微粒子は通常、着色しない場合に塗料組成物の光透過性をあまり妨害しない様に、実質的に無色である。無論、実質的に無機の微粒子は不連続でも、あるいは物理的および/または化学的手段により凝集物の中に統合されていてもよく、微粒子の特定の試料は、一般的にある範囲の粒子径に入る粒子を有するが、実質的に無機の微粒子は平均直径が約1〜約150ナノメートルである。塗料組成物に配合するための出発物質として使用する実質的に無機の微粒子は、塗料組成物中に分散させるのに適当な形態を有するべきであり、それによって、分散後、実質的に無機の微粒子は、塗料組成物をその意図された目的に使用するのに少なくとも十分な時間、安定して分散している。例えば、分散した無機微粒子を含有する塗料組成物であって、無機微粒子の大きさ、および塗料組成物の製造に使用する他の成分の性質に応じて、分散した無機微粒子が長い時間の間に沈降する傾向はあるが、例えば従来の塗料混合技術を使用することにより再分散し得る様

な組成物は、本発明の範囲内に入る。

【0029】本発明の組成物に特に好ましい種類の実質的に無機の微粒子としては、非常に様々な小粒子のゾル、および平均直径が約1〜1000ナノメートル(nm)、好ましくは約2〜約200nm、最も好ましくは約4〜50nm、の、粒子が最初に形成される際に、および/または形成された後に表面変性されたコロイド状シリカがある。その様なシリカは、様々な技術により、様々な形態で製造することができ、その例としては、オルガノゾルおよび混合ゾルがある。ここで使用する用語「混合ゾル」は、分散媒体が有機液体および水の両方を含んでなる、コロイド状シリカの分散液を包含するもの意図するものである。その様な小粒子のコロイド状シリカは、容易に入手することができ、実質的に無色であり、非常に様々な架橋し得る樹脂および溶剤系と組み合わせて、塗料組成物が染料や顔料を含まない場合、実質的に透明な塗料組成物を形成させるのに適した屈折率を有する。その上、適当な粒子径を有し、様々な程度の疎水性、親水性、疎油性および親油性を有するシリカを、塗料組成物に使用する特定の架橋し得る樹脂および溶剤系に応じて使用することができる。

【0030】本発明の組成物に通常使用するシリカは、シリカの最終的な粒子を有する一般的なコロイド状態を含み、それらのシリカは、少なくとも塗料組成物中に配合される前は、所望のシリカの特性に応じて、表面上に、例えば化学的に結合した炭素含有部分、ならびに無水SiO₂基、SiOH基、シリカの表面中に物理的に会合した、または化学的に結合した各種のイオン基、吸着された有機基およびそれらの組合せを含む。

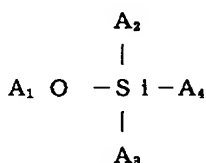
【0031】微粒子はバインダーと、それらの固有の反応性(例えばSiOH基の存在)により反応し得るか、またはこの反応性を、広範囲なアルコキシシランカップリング剤(例えばグリシジルアルコキシシラン、イソシアナートアルコキシシラン、アミノアルコキシシラン、およびカルバミルアルコキシシラン)の一種を使用して転化させることができる。これらのシリカは、アミノプラストまたはシラン架橋剤を使用する場合、シリカ上の反応性基により、それ以上の処理を行わずに、反応して架橋し得る樹脂中に取り入れることができる。

【0032】シリカ表面が、架橋し得る樹脂または架橋剤との反応性を有していない場合、無機粒子は、無機粒子と共有結合し得る官能基ならびに架橋し得る樹脂中に架橋し得る官能基を有し、両官能基がカップリング剤の骨格上に反応する化合物を含んでなるカップリング剤と反応する。カップリング剤の骨格は多価の結合基である。多価結合基の例としては多価のラジカル、例えばシリコンおよびリン、アルキル基、オリゴマーまたは重合体、例えばアクリル、ウレタン、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ、尿素およびアルキドのオリゴマーまたは重合体、がある。

【0033】無機粒子と反応する官能基の例としては、ヒドロキシル、ヒドロキシエーテル、フェノキシ、シランおよびアミノプラスト官能基がある。水性塗料に使用する場合の様に、親水性の官能基が望ましい場合、疎水性官能基を酸の様な基と反応させ、その官能基に親水性を付与することができる。これらの追加された親水性基は、硬化した被膜中で架橋しても、しなくてもよい。

【0034】架橋し得る樹脂と反応し得る官能基には、カルバメート、イソシアネート、カルボキシル、エポキシ、ヒドロキシル、アミン、尿素、アミド、アミノプラスト、およびシラン官能基がある。本発明の目的に好ましい反応性官能基はヒドロキシル、カルバメート、イソシアネートまたはアミノプラスト官能基である。必要であれば、これらの基は反応の前に無機微粒子でブロッキングしておき、後でそのブロックを外し、架橋剤または架橋し得る樹脂と反応させることができる。あるいは、架橋剤または架橋し得る樹脂と反応し得る官能基を、微粒子上への反応の後にカップリング剤の上に取り入れることもできる。

【0035】本発明の目的に好ましいカップリング剤は、下式を有する。



式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 は、同一であるか、または異なるものであって、水素、または炭素数1～20のアルキル、アルキル基の炭素数1～20のアルコキシアルキルである。 $Si-O-A_1$ 結合は加水分解可能で、無機粒子表面と反応し得る。 X 基は、塗料組成物の架橋し得る樹脂または架橋剤と反応し得る官能基を含んでなる。その様な官能基の例は上に挙げてある。 X 基は、好ましくはカルバメート、ヒドロキシル、エポキシまたはイソシアネート官能基を、最も好ましくはカルバメートを、含んでなる。イソシアネート、アミンおよびヒドロキシカップリング剤は市販されている。市販されているシランカップリング剤の例としては、アミノメトキシシランであるDow Corning No. 21 Additive、グリシドオキシ官能性シランであるDow Corning Z-6040、およびイソシアネート官能性シランであるSilquist A1310がある。

【0036】あるいは、ヒドロキシル、ヒドロキシエーテルまたはシランは、アルコール、例えば低級1価アルコールまたはアルコールを含むエーテル、中の、シリカのコロイド状分散液を形成させ、続いてシリカを、架橋し得る樹脂または架橋剤と反応し得る官能基を与える化合物と反応させることにより、シリカ上に反応させることもできる。その様な官能性は、低級1価アルコールの様なアルコール、例えばメタノール、エタノール、 n -

プロパノール、イソプロパノールおよび n -ブタノール、アルコールを含むエーテル、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、およびジプロピレングリコールモノブチルエーテル、中にシリカをコロイド状に分散させることにより付与できる。

【0037】その様な分散液は、水性シリカゾルをアルコールに調整しながら加え、同時に、例えばアルコールの水酸基とコロイド状シリカのシラノール基の間に実質的な化学反応を引き起こさない様な条件下で蒸留しながら、水を除去することにより製造できる。

【0038】本発明のクリアコート組成物は、溶剤系でも水系でもよく、粉体または粉体スラリー系でもよい。ここで使用する用語「溶剤系」とは、広い意味で使用しており、真の溶剤、ならびに架橋し得る樹脂および必要に応じて使用する架橋剤のための、これらの成分用の真の溶剤ではない液体希釈剤も包含するものとする。溶剤系は、有機溶剤、有機溶剤の混合物、有機溶剤と水の混合物、または水単独である。溶剤系が、水および有機部分の両方を含んでなる場合、各成分は通常使用する比率で混和し得る。溶剤系および架橋し得る樹脂の関係は、これらの物質の相対的な性質および使用する相対的な量により異なる。溶解度、混和性、極性、親水性、および疎水性の様なファクターを考慮することができる。

【0039】本発明の好ましい実施態様では、溶剤はクリアコート組成物中に、約0.01重量%～約99重量%、好ましくは約10重量%～約60重量%、より好ましくは約30重量%～約50重量%、の量で存在する。

【0040】本発明の実施で使用するクリアコート組成物は、硬化反応を強化するための触媒を含むことができる。例えば、アミノプラスト化合物、特に単量体状メラミンを成分(b)として使用する場合、硬化反応を強化するために強酸触媒を使用することができる。その様な触媒は、この分野では良く知られており、例えば、p-トルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、フェニル酸リン酸エステル、マレイン酸モノブチル、リン酸ブチル、およびヒドロキシリン酸エステルがある。本発明の組成物で効果的に使用できる他の触媒には、ルイス酸がある。

【0041】クリアコート組成物は、必要に応じて使用する成分、例えば各種の充填材、可塑剤、酸化防止剤、界面活性剤、乾燥または硬化を促進する触媒、流動性調整剤、チキソトロピー剤、およびだれ止め剤および/または顔料、も含むことができる。

【0042】塗料組成物は、この分野で良く知られている多くの方法により物体上に塗布することができる。こ

これらの技術には、例えばスプレーコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、およびその他がある。自動車の車体パネルにはスプレーコーティングが好ましい。

【0043】クリアコート組成物は、基材上の着色ベースコート組成物の上に塗布する。その様な複合材料塗膜用の着色ベースコート組成物はこの分野では良く知られており、ここで詳細に説明する必要は無い。この分野でベースコート組成物に有用であることが分かっている重合体には、アクリル、ビニル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエステル、アルキッド、およびポリシロキサンがある。好ましい重合体としてはアクリルおよびポリウレタンがある。本発明の好ましい実施態様では、ベースコート組成物はカルバメート官能性アクリル重合体も使用する。ベースコート組成物は好ましくは架橋性であり、したがって1種またはそれより多い架橋し得る官能基を含んでなる。その様な基としては、例えば、ヒドロキシ、イソシアネート、アミン、エポキシ、アクリレート、ビニル、シラン、およびアセト酢酸基がある。これらの基はマスキングまたはブロッキングしておき、所望の硬化条件下、一般的に高温条件下でそのブロックが外れ、架橋反応に使用できる様にする事ができる。効果的な架橋性官能基としては、ヒドロキシ、エポキシ、酸、酸無水物、シラン、およびアセト酢酸基がある。

【0044】ベースコート重合体は、自己架橋性であるか、または重合体の官能基と反応し得る別の架橋剤を必要とすることができる。重合体がヒドロキシ官能基を含んでなる場合、例えば架橋剤はアミノプラスト樹脂、イソシアネートおよびブロッキングされたイソシアネート（イソシアヌレートを含む）、および酸または無水物官能性架橋剤でよい。

【0045】物体を上記の層で被覆した後、組成物を、塗料層を硬化させる条件下に置く。様々な硬化方法を使用できるが、熱硬化が好ましい。一般的に熱硬化は、被覆した製品を、主として放射熱源により与えられる昇温に露出することにより行なう。硬化温度は、架橋剤に使用されている特定のブロッキング基により異なるが、一般的に93℃～177℃、好ましくは121℃～141℃、である。硬化時間は、使用する特定の成分および物理的パラメータ、例えば層の厚さ、により異なるが、代表的な硬化時間は15～60分間である。

【0046】下記の非限定的な例は本発明を説明するためのものである。

【0047】例1

カルバメート官能性シランカップリング剤

不活性雰囲気中に保持された1リットルフラスコに、メチルアミルケトン275.7g、3-イソシアナートプロピル-1-トリメトキシシラン205g、およびジラウリン酸ジブチルスズ0.16gを加えた。この系を約

40℃に加熱した。次いでカルバミン酸ヒドロキシプロピル119gを加え、続いてメチルアミルケトン14gを加えた。この系を、IR分光法により測定して反応が完了するまで、約40℃に維持した。次いでメタノール10gを加えた。最終生成物は理論的NV50%、カルバメート官能基325 g/equ、およびメトキシ官能基108.3 g/equ（またはSi(OMe)₃ 325 g/equ）を有していた。

【0048】例2

カルバメート官能性シリカA

コロイド状シリカ(Nalco colloids から市販のNalco 1057) 400gに、水4gおよび例1から得たカップリング剤22.5gを加えた。この混合物を140°F(60℃)の加熱炉中に16時間入れた。例3A～3Cはクリアコート組成物である。

【0049】例3A

比較用クリアコート

シリカを含まないURECLEAR[®] クリアコート264.1グラム

URECLEAR[®] はBASF Corporationから市販の、カルバメート官能性アクリル樹脂を含有するクリアコートの登録商標である。

【0050】例3B

未処理シリカを含むクリアコート

例3Aで使用したURECLEAR[®] クリアコート264.1グラムを、攪拌しながら、Nalco 1057(カップリング剤を含まないコロイド状シリカ)62.85グラムおよびメチルイソアミルケトンメチル-2-ヘキサノン54.0グラムと混合した。

【0051】例3C

表面処理されたシリカを含むクリアコート

例3Aで使用したURECLEAR[®] クリアコート264.1グラムを、攪拌しながら、例2から得たカルバメート官能性シリカ62.85グラムおよびメチルイソアミルケトン-2-ヘキサノン60グラムと混合した。

【0052】これらのクリアコートを、プライマーをエレクトロコート被覆した4"×12"パネル上の黒色ハイスリッドベースコート上にスプレーによりウェット-オン-ウェット塗布した。これらのパネルを常温で10分間フラッシュし、次いで270°F(132.2℃)で20分間硬化させた。24時間後、耐引っ掻き性および耐傷性を評価した。

【0053】パネルを耐引っ掻き性および耐傷性試験にかけたが、その際、試験者には供試塗料組成物を知らせなかった。試験方法は、以下に説明するFL-TM-BI-161-01である。

【0054】パネルを24時間熟成させた。3点のパネルを評価した。良好な光沢および鮮映性(DOI)を有し、汚れがほとんど、またはまったく無い各パネル上の3つの1.5"×4"区域を境界で分け、光沢について

測定した。光沢は、光沢計の統計モードを使用し、4" 長さの辺に対して直角の光線で、3つの区域のそれぞれの初期光沢を測定し、それぞれ少なくとも3回の読みの平均を取ることににより測定した。平均初期光沢ならびに各光沢の標準偏差を測定した。標準偏差は0.5グロス単位未満であり、3平均の範囲は1.5グロス単位未満であった。

【0055】3M紙やすりを50mm×50mmの正方形に裁断し、正方形のフェルト上に、研磨側をフェルトと反対側にして載せた。2枚の正方形をCrockmeterのフィンガー上に、フェルトをCrockmeterのフィンガーと紙やすりの間にして取り付け付けた。傷の方向に対して紙やすりの

向きを一定に維持した。2枚の正方形をホースクランプで固定した。パネルをCrockmeter上に、パネル上で境界を定められた3つの区域の一つでフィンガーがパネルを傷付ける様に載せた。Crockmeterの移動は4" 辺に対して平行である。試験表面には、Crockmeterの2往復を10回行なった。その都度紙やすりを取り替えて、傷を付ける工程をパネルの他の2つの区域で繰り返した。最初の光沢測定と同じ方法により、3つの傷を付けた区域のそれぞれで光沢を再度測定した。光沢を維持する程度が高い程、耐引掻き性が少ないことを示している。

【0056】試験の結果を表1に示す。

表1

例	光沢維持
3A (比較)	80.7%
3B	89.2%
3C	93.9%

【0057】例4
重合体状カルバメート官能性シランカップリング剤
95%不揮発成分含有量でヒドロキシ当量が1650g/

当量であるヒドロキシ官能性カルバメート樹脂を製造した。ヒドロキシ官能性カルバメートアクリル樹脂922グラムに、下記の成分を加えた。

成分	重量%
F) Silquest A-1310 シラン	123.8
G) 酢酸アミル (ウレタン等級)	20.0
H) 酢酸アミル	127.3
n-ブタノール	10.0

【0058】例5
カルバメート官能性シリカB
コロイド状シリカ (Nalco colloids から市販のNalco 1057) 1500gに、例4から得たカップリング剤60gを加えた。この混合物を140°F (60°C) の加熱炉中に16時間入れた。これによって不揮発成分含有量が31.3%のカルバメート官能性のコロイド状シリカ分散液が得られた。

【0059】例6A-6C
例6A
カルバメート官能性シリカを含むクリアコート
試料6Aは、例5から得たカルバメート官能性シリカB 260.1グラムを、BASF Corporationから市販の、NV75.4%の、カルバメート官能性アクリル樹脂を含むクリアコートであるURECLEAR[®] クリアコート264.1グラムに加えることにより製造した。これによって、固体URECLEAR[®] の重量に対して75%の固体シリカが分散したクリアコートが得られる。

【0060】例6B
カルバメート官能性シリカを含むクリアコート
例5から得たカルバメート官能性シリカB 208.0グラムを、例6Aに記載のNV72.4%のURECLEAR[®] クリアコート277.5グラムに加えた。これによって、固体URECLEAR[®] の重量に対して30%の固体シリカが分散したクリアコートが得られる。

【0061】例6C
カルバメート官能性シリカを含まないクリアコート
例6に記載のNV54%のURECLEAR[®] クリアコートこれらのクリアコートを、エレクトロコート被覆した4"×12" パネル上の黒色ハイソリッドベースコート上にスプレーによりウェット-オン-ウェット塗布した。これらのパネルを270°F (132.2°C) で20分間硬化させた。冷却後、上記の試験方法 (FL-TM-BI-161-01) を使用して耐引掻き性および耐傷性試験を評価した。光沢の程度が高い程、耐引掻き性が少ないことを示している。

表2

例	光沢維持
6A	95.0%
6B	86.0%

6C (比較)

77.3%

フロントページの続き

(72)発明者 ドナルド、エイチ．キャンベル
アメリカ合衆国ミシガン州、ファーミントン、
グリーンヒル、21264、アパートメント、
ナンバー302

(72)発明者 ジャニス、イー．エコールス
アメリカ合衆国ミシガン州、デトロイト、
アビントン、14025
(72)発明者 ウォルター、エイチ．オーボム
アメリカ合衆国ミシガン州、ハートランド、
タウンシップ、プロバー、13938